

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04781645      \*\*Image available\*\*

SEMICONDUCTOR DEVICE AND FABRICATION THEREOF

PUB. NO.:      **07-074245** [JP 7074245 A]

PUBLISHED:      March 17, 1995 (19950317)

INVENTOR(s):   NISHIYAMA YUKIO

NAKADA RENPEI

HAYASAKA NOBUO

OKANO HARUO

AOKI RIICHIRO

NAGAMATSU TAKAHITO

SATO AKIYOSHI

TOYOSAKI MASAO

ITO HITOSHI

APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.:      05-164831 [JP 93164831]

FILED:          July 02, 1993 (19930702)

INTL CLASS:    [6] H01L-021/768; C23C-016/40; H01L-021/31; H01L-021/316

JAPIO CLASS:   42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 12.6 (METALS --  
Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R020 (VACUUM TECHNIQUES)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To deposit SiO(sub 2) having low dielectric constant and low hygroscopic degree through application of a plasma CVD using an organic silane gas containing fluorine as a constitutive element.

CONSTITUTION: An Si substrate 21 is set in the chamber of a parallel plate plasma CVD system and heated and then TEOS, O(sub 2) and NF<sub>3</sub> gases are introduced simultaneously as a source gas at predetermined flow rates and pressures. RF power is then applied to the electrodes to cause discharge thus depositing SiO(sub 2) by 500nm on the Si substrate 21. Subsequently, an Al film is deposited by 400nm by DC magnetron sputtering and patterned to form a first layer Al wiring 23. Similarly, SiO(sub 2) is deposited by 800nm and a second layer Al wiring 25 is formed followed by deposition of SiO(sub 2) 26 by 800nm. When the films are deposited within a range where various conditions are satisfied, SiO(sub 2) added with F having low dielectric constant and low hygroscopic degree can be deposited regardless of the kind of source gas.

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
010249218      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-150473/199520

XRAM Acc No: C95-069650

XRPX Acc No: N95-118180

Semiconductor device, useful for forming insulation film for  
semiconductor device wirings - is prepd. by forming fluorine-contg.  
silicon oxide film by plasma CVD using fluorine-contg. organoSilane gas

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Inventor: AOKI R; HAYASAKA N; ITO H; NAGAMATSU T; NAKATA R; NISHIYAMA Y;  
OKANO H; SATOH A; TOYOSAKI M

Number of Countries: 002    Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>JP 7074245</b>	A	19950317	JP 93164831	A	19930702	199520 B
US 5429995	A	19950704	US 9394423	A	19930716	199532
US 5641581	A	19970624	US 9394423	A	19930716	199731
			US 95411994	A	19950328	

Priority Applications (No Type Date): JP 9399971 A 19930427; JP 92191067 A  
19920717

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7074245	A	19		
US 5429995	A	29		
US 5641581	A	28		Div ex application US 9394423 Div ex patent US 5429995

Abstract (Basic): JP 7074245 A

Semiconductor device is made by forming insulation film for  
electrically sepg. the wirings that constitute the semiconductor  
device, in which F-contg. Si-oxide film is formed by plasma CVD using  
organosilane gas contg. F, as a constituent element.

USE - For forming insulation film for sepg. wirings of  
semiconductor devices.

Dwg.2/27

Title Terms: SEMICONDUCTOR; DEVICE; USEFUL; FORMING; INSULATE; FILM;  
SEMICONDUCTOR; DEVICE; WIRE; PREPARATION; FORMING; FLUORINE;  
CONTAIN; SILICON; OXIDE; FILM; PLASMA; CVD; FLUORINE; CONTAIN; ORGANO;  
SILANE; GAS

Derwent Class: L03; P73; U11

International Patent Class (Main): B32B-009/00; H01L-021/02; H01L-021/768

International Patent Class (Additional): C23C-016/40; H01L-021/31;  
H01L-021/316

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-74245

(43) 公開日 平成7年(1995)3月17日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/768

C 2 3 C 16/40

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/ 90

P

21/ 31

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-164831

(22) 出願日 平成5年(1993)7月2日

(31) 優先権主張番号 特願平4-191067

(32) 優先日 平4(1992)7月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-99971

(32) 優先日 平5(1993)4月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 西山 幸男

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 中田 鏡平

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早坂 伸夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 誘電率が低く、かつ吸湿性の低いF添加SiO<sub>2</sub>膜を提供する。

【構成】 半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜を形成する方法であって、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、イオンエネルギーE (eV) とガス圧力P (Torr) との関係が

$$P \geq 5 \times 10^{-4}, P \leq 10^{-1} \times 10^{-E/45}$$

を満たし、イオンエネルギーE (eV) とプラズマ密度D (/cm<sup>3</sup>) との関係が

$$D \geq 2 \times 10^{11} \times 10^{-E/45} \quad (\text{ただし, } 10 \leq E \leq 100)$$

を満たす条件で、プラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜を形成する方法であって、フッ素を構成元素として含む有機シランガスを用いたプラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記プラズマCVD法は、異なる周波数の複数の高周波電力を用いることによって生じるプラズマを用いたものであることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜を形成する方法であって、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、イオンエネルギーE (eV) とガス圧力P (Torr) との関係が

$$P \geq 5 \times 10^{-4}, P \leq 10^{-1} \times 10^{-E/45}$$

を満たし、イオンエネルギーE (eV) とプラズマ密度D ( $\text{cm}^{-3}$ ) との関係が

$$D \geq 2 \times 10^{11} \times 10^{-E/45} \quad (\text{ただし}, 10 \leq E)$$

を満たす条件で、プラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜として、フッ素濃度が1%以上であり、Siダンダリングボンドの密度が $10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下であるシリコン酸化膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項5】 Si基板上に酸化シリコン膜を有する半導体装置において、前記酸化シリコン膜中にFを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 Si、O、Fを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含む原料ガスを用い、化学気相成長法により、Fを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含む酸化シリコン膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体装置及びその製造方法に関し、特に配線を隔離するための絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置においては、素子配線を電氣的に隔離するための絶縁膜が用いられている。従来、この絶縁膜としては、熱酸化法によりSi基板を酸化して形成されたSiO<sub>2</sub>膜、またはシランやテトラエトキシシラン (TEOS) などのガスを原料として減圧または常圧の化学的気相成長法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜がおもに使われている。特に、Al配線の絶縁には、400℃程度の低温で形成できることから、TEOSとO<sub>2</sub>を用いたプラズマCVDによるSiO<sub>2</sub>膜が用いられて

いる。

【0003】 ところで、近年、素子の微細化に伴い信号伝達の遅延が懸念されるようになってきた。これは、素子の微細化に伴い配線間の間隔が狭くなることによって、配線間の容量が増大し、信号の伝達が遅延してしまう問題である。この信号伝達の遅延は、半導体装置の高速動作を妨げ、半導体装置の性能向上を妨げる要因の一つになる。このため、配線の間に介在する絶縁膜の誘電率をできるだけ低下させることが必要である。

【0004】 従来のプラズマCVD法により形成されるSiO<sub>2</sub>膜の比誘電率は、4.0～5.0であることがわかっている。そこで、SiO<sub>2</sub>の誘電率を下げるために、SiO<sub>2</sub>中にFを導入する試みがなされている。

【0005】 例えば、SiO<sub>2</sub>中にイオン注入法によりFを打ち込むことにより、SiO<sub>2</sub>の誘電率が低下することが知られている (特開平2-77127号公報)。しかし、この方法ではFのドーズ量を $1 \times 10^{19}$ 原子 $\text{cm}^{-2}$ 以上にすることが必要であり、長時間を要するという問題がある。しかも、SiO<sub>2</sub>中のFを安定化させるためには600℃以上で熱処理する必要がある、Al配線上の絶縁膜としては使用できない。

【0006】 また、FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oを用いた室温CVD法が試みられている (T. Homma et al., IEEE IEDM, pp. 289 (1991))。しかし、この方法では、SiO<sub>2</sub>中のF濃度を制御することが困難であり、しかも形成されたSiO<sub>2</sub>膜の吸湿性が非常に高いという問題がある。

【0007】 さらに、ケイフッ化水素酸 (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) の過飽和水溶液に硼酸水溶液などを添加し、以下のような反応で成膜する方法が知られている。

【0008】  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 6\text{HF}$  この方法では、SiO<sub>2</sub>膜中に5mol%のFが含まれ、その比誘電率は熱酸化SiO<sub>2</sub>膜の3.9に比べても小さくなることが報告されている (特開平3-97247号公報)。しかし、この方法では、SiO<sub>2</sub>中のF濃度を制御することが困難であり、しかもSiO<sub>2</sub>の成長速度が1nm/min程度と非常に遅いという問題がある。

【0009】 なお、SiO<sub>2</sub>膜の誘電率及び吸湿性については全く議論していないが、ソースガスとしてテトラエトキシシラン (TEOS)、O<sub>2</sub>及びNF<sub>3</sub>を用い、SiO<sub>2</sub>膜のステップ・カバレッジを改善する方法が知られている (Proc. 2nd Int'l ULSI Science and Tech. Symp. ECS Proc. (1989))。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、素子の微細化に伴って配線間の間隔が狭くなると、配線間の容量が増大して信号遅延が生じるという問題がある。そこで、SiO<sub>2</sub>中にFを導入することにより絶縁膜の誘電

率を下げるということが試みられているが、従来は $\text{SiO}_2$ 中にFを制御性よく導入すること、及びフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜の吸湿性を改善することが困難であった。

【0011】本発明の目的は、従来のプラズマCVDで成膜された $\text{SiO}_2$ 膜に比べ誘電率が低く、かつ吸湿性の低い $\text{SiO}_2$ 膜を制御性よく形成できる方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段と作用】本願第1の発明の半導体装置の製造方法は、半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜を形成する方法であって、フッ素を構成元素として含む有機シランガスを用いたプラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とするものである。この方法では、異なる周波数の複数の高周波電力を用いることによって生じるプラズマを用いることが好ましい。

【0013】本願第2の発明の半導体装置の製造方法は、半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜を形成する方法であって、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、イオンエネルギー $E$  (eV) とガス圧力 $P$  (Torr) との関係が $P \geq 5 \times 10^{-4}$ 、 $P \leq 10^{-1} \times 10^{-E/45}$

を満たし、イオンエネルギー $E$  (eV) とプラズマ密度 $D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) との関係が $D \geq 2 \times 10^{11} \times 10^{-E/45}$  (ただし、 $10 \leq E$ ) を満たす条件で、プラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とするものである。

【0014】本願第3の発明の半導体装置は、半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離する絶縁膜として、フッ素濃度が1%以上であり、Siダングリングボンドの密度が $10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下であるシリコン酸化膜を備えたことを特徴とするものである。

【0015】本願第4の発明の半導体装置は、Si基板上に酸化シリコン膜を有する半導体装置において、前記酸化シリコン膜中にFを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含むことを特徴とするものである。

【0016】本願第5の発明の半導体装置の製造方法は、Si、O、Fを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含む原料ガスを用い、化学気相成長法により、Fを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含む酸化シリコン膜を形成することを特徴とするものである。

【0017】本願第4の発明の半導体装置は、前記酸化シリコン膜中にNを含み、このNの濃度が1at%以上であることが好ましい。また、前記酸化シリコン膜中にFを含み、このFの濃度が3at%以上であることが好ましい。

【0018】本願第5の発明の半導体装置の製造方法は、前記化学気相成長法がプラズマを用いたものであり、このプラズマによりNを活性化し、前記酸化シリコ

ン膜中にNを導入することが好ましい。また、前記原料ガスとしては、例えばNを含むシラン化合物を含むものが用いられる。前記シラン化合物はSi原子とN原子が結合しているシラン化合物が好ましい。また、前記原料ガスとしては、例えばFを含むシラン化合物を含むものが用いられる。前記シラン化合物はSi原子とF原子が結合しているシラン化合物が好ましい。前記シラン化合物は、有機シラン化合物であることが好ましい。さらに、原料ガスには、酸化剤ガスを含むことが好ましい。

【0019】本願第1の発明において、Fを構成元素として含む有機シランガスは、Si-F結合を有するものが好ましく、例えば $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などが挙げられる。Fを構成元素として含む有機シランガスは、単独で用いてもよい。また、Fを構成元素として含む有機シランガスと、酸化剤ガス、Fを構成元素として含む他の化合物ガス及びNを構成元素として含むガスのうち少なくとも1種とを併用してもよい。

【0020】酸化剤ガスとしては、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ などが挙げられる。

【0021】Fを構成元素として含む他の化合物ガスとしては、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_3\text{F}$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiHF}_3$ などが挙げられる。

【0022】Nを構成元素として含むガスとしては、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ などが挙げられる。これらのうち特に、Si-N結合を有するシラン化合物が好ましい。

【0023】また、FとNを構成元素として含むガス例えば $\text{FSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ 等の有機シランガスを用いてもよい。

【0024】この方法により形成されるシリコン酸化膜中のF濃度は3at%以上であることが好ましい。また、Nを構成元素として含むガスを併用した場合、シリコン酸化膜中のN濃度は1at%以上であることが好ましい。

【0025】この方法により形成される $\text{SiO}_2$ 膜は低い誘電率を有する。これは、 $\text{SiO}_2$ 中にFが添加されてSi-F結合が形成されると、Si-O網目構造が分断され、密度が低下する結果、誘電率が低下するためであると考えられる。このため、配線間の容量を低下でき、信号遅延を抑制して素子の高速動作を達成できる。また、成膜ガスの流量を制御することにより、 $\text{SiO}_2$ 中のF濃度を容易に制御できる。

【0026】また、 $\text{SiO}_2$ 膜中にFとNを添加すると、Si-F結合とSi-N結合が同時に形成されるため、 $\text{SiO}_2$ 膜中に密度の低い部分と緻密な部分とが形成されると考えられる。したがって、誘電率が低下し、かつ吸湿性の少ない膜を形成することができる。また、Nの代わりにCを用いても同様の効果がある。

【0027】また、ソースガスとしてFを構成元素とし

て含む有機シランを用い、異なる周波数の複数の高周波でプラズマを発生させてF添加SiO<sub>2</sub>膜を成膜すれば、RF電力を下げることによりF濃度が増加するため、荷電粒子によるゲート破壊の問題が生じにくい。しかも、吸湿性もより低下させることができる。

【0028】さらに、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを用い、イオンエネルギーE (eV) とガス圧力P (Torr) との関係が $P \geq 5 \times 10^{-4}$ 、 $P \leq 10^{-1} \times 10^{-E/45}$ を満たし、イオンエネルギーE (eV) とプラズマ密度D (/cm<sup>3</sup>) との関係が $D \geq 2 \times 10^{11} \times 10^{-E/45}$  (ただし $10 \leq E$ 、なお $E \leq 100$ であることが好ましい)

を満たす条件で、プラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成すれば、より一層F添加SiO<sub>2</sub>膜の吸湿性を低下させることができる。

【0029】これは、前記の条件を満たすプラズマ中では活性なFラジカルやCラジカルが多く存在し、水との反応サイトとなるシリコン酸化膜中のSiダングリングボンドの密度が $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>以下と減少するためである。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0031】実施例1

図1に、本実施例で用いられた平行平板型プラズマCVD装置を示す。図1において、チャンバー11内のガスはポンプ12により排気され、チャンバー11内へ石英ノズル13からそれぞれ反応ガスが導入される。チャンバー11内部には平板型の電極14、15が互いに平行に設置されている。電極14にはマッチングボックスを介して高周波電源16が接続されている。電極15は接地されている。電極15上にSi基板10が載せられる。

【0032】ソースガスとしてTEOS、O<sub>2</sub> およびNF<sub>3</sub> ガスを用い、多層配線の層間絶縁膜を形成した例を、図2(a)～(c)に示す工程断面図を参照して説明する。

【0033】まず、Si基板10を電極15上にセットし、抵抗加熱ヒータにより400℃に加熱する。ソースガスとして、TEOS (テトラエトキシシラン) を50 sccm、O<sub>2</sub> を500 sccm、NF<sub>3</sub> ガスを0～500 sccmの流量でチャンバー11内に同時に導入し、圧力を5 Torrに設定する。電極14に13.56 MHzのRF電力を導入して放電させる。こうして、図2(a)に示すように、Si基板21上に500 nmのSiO<sub>2</sub>膜22を堆積する。

【0034】次に、図2(b)に示すように、DCマグネトロンスパッタリングにより400 nmのAl膜を成膜し、パターニングして幅500 nm×高さ400 nmの1層目のAl配線23を形成する。その後、図2

(c)に示すように、前記と同じ成膜方法で800 nmのSiO<sub>2</sub>膜24を成膜する。さらに、前記と同様に400 nmのAl膜を成膜し、パターニングして2層目のAl配線25を形成した後、前記と同じ成膜方法で800 nmのSiO<sub>2</sub>膜26を成膜する。

【0035】図3にNF<sub>3</sub>の流量を150 sccmに設定して成膜されたSiO<sub>2</sub>膜の赤外吸収スペクトルを示す。この赤外吸収スペクトルには、1080 cm<sup>-1</sup>、810 cm<sup>-1</sup>、450 cm<sup>-1</sup>にSi-O結合に由来するピーク、約940 cm<sup>-1</sup>にSi-F結合に由来するピークが観察された。この結果から、Si-F結合を含むSiO<sub>2</sub>膜が成膜されていることがわかる。

【0036】図4に、NF<sub>3</sub>ガスの流量を種々変化させて形成されたSiO<sub>2</sub>膜について、NF<sub>3</sub>ガスの流量と940 cm<sup>-1</sup>に観察されるSi-F吸収ピーク面積との関係を示す。この図から、NF<sub>3</sub>ガスの流量が多くなるほど、膜中のSi-F結合が多くなることがわかる。また、NF<sub>3</sub>ガスの流量を種々変化させて形成されたSiO<sub>2</sub>膜中のFを定量したところ、NF<sub>3</sub>ガスの流量が50 sccmではF濃度は約2 at%、100 sccmでは約3 at%、150 sccmでは約4 at%、200 sccmでは約5 at%であった。

【0037】また、NF<sub>3</sub>ガスの流量を種々変化させて形成されたSiO<sub>2</sub>膜と0.1 mm<sup>2</sup>程度にパターニングされたAl膜とで構成されるMOSキャパシタのC-V特性を測定し、SiO<sub>2</sub>膜の比誘電率を求めた。図5に、SiO<sub>2</sub>膜中のF濃度とSiO<sub>2</sub>膜の比誘電率との関係を示す。この図から、SiO<sub>2</sub>膜中にFを導入することにより、誘電率を低下させる効果があることがわかる。ただし、SiO<sub>2</sub>膜中のF濃度とSiO<sub>2</sub>膜の吸湿性との関係を示す図6から明らかなように、SiO<sub>2</sub>膜中のF濃度が高くなると、SiO<sub>2</sub>膜の吸湿性が増加する傾向がある。

【0038】図7に、SiO<sub>2</sub>膜中のF濃度とMOSキャパシタに一定電圧(電界強度3 MV/cm)を印加した時のリーク電流との関係を示す。図7からわかるように、F濃度が5 at%以下のSiO<sub>2</sub>膜は、Fが添加されていないSiO<sub>2</sub>膜に比べて、リーク電流が減少している。

【0039】以上のように、F濃度が5 at%以下の場合には、SiO<sub>2</sub>の誘電率が低下しかつリーク電流が少なくなる。

【0040】ソースガスとして、TEOS、O<sub>2</sub> およびNF<sub>3</sub>の代わりに、SiH<sub>4</sub>を50 sccm、N<sub>2</sub>Oを500 sccm、NF<sub>3</sub>を0～500 sccmの流量で導入し、成膜圧力を1 Torrとした以外は、前記と同様の方法でSiO<sub>2</sub>膜を得た。このSiO<sub>2</sub>膜中のF濃度が5 at%以下の場合には、誘電率が低下し、かつリーク電流が少ないことが確認された。

【0041】この他、TEOSの代わりに、HSi(O

$C_2H_5)_3$ 、 $H_2Si(C_4H_9)_2$ などの有機シランガスを用いてもよい。また、 $NF_3$ の代わりに、 $CF_4$ 、 $ClF_3$ 、 $SiF_4$ などのFを含む化合物ガスを用いてもよい。

【0042】ソースガスとして、TEOS、 $O_2$ および $NF_3$ の代わりに、 $FSi(OC_2H_5)_3$ を50sccm、 $O_2$ を500sccmの流量で導入し、成膜圧力を1Torrとした以外は、前記と同様の方法で $SiO_2$ 膜を得た。この $SiO_2$ 膜中のF濃度は5at%、この $SiO_2$ 膜の比誘電率は約3.4であり、かつリーク電流が少ないことが確認された。この場合、 $O_2$ の流量を制御するか、または放電電力を制御することによっても、 $SiO_2$ 膜中のF濃度を制御できる。

【0043】また、Fを含まない有機シランガスにFを含む有機シランガスを添加し、この混合ガスを用いてもよい。例えば、ソースガスとして $FSi(OC_2H_5)_3$ 、 $O_2$ およびTEOSを用いても上記効果と同様な効果が得られる。この場合、 $FSi(OC_2H_5)_3$ とTEOSとの流量比を変えることにより、 $SiO_2$ 膜中のF濃度を容易に制御できる。

【0044】また、酸化剤である $O_2$ を導入しなくとも、 $FSi(OC_2H_5)_3$ ガスのみ、またはこれにTEOSを添加したガスのいずれを用いても、Si-F結合を持つ $SiO_2$ 膜を成膜でき、同様な効果が得られる。

【0045】その他、 $FSi(OC_2H_5)_3$ の代わりに、 $SiH_3F$ 、 $SiH_2F_2$ 、 $SiHF_3$ などのFを含む無機シランガスを用いてもよい。

#### 【0046】実施例2

図8を参照して、Fが添加された $SiO_2$ とFが添加されていない $SiO_2$ とを積層する方法を説明する。このような積層構造の絶縁膜を形成すれば、吸湿を極力抑えることができ、金属配線の信頼性を向上できる。

【0047】図8(a)に示すように、Si基板81上に、800nmのBPSG膜(borophosphosilicate glass)82、その上に幅500nm×高さ400nmのAl配線83を順次形成する。

【0048】図8(b)に示すように、ソースガスとしてTEOSおよび $O_2$ を用い、Fが添加されていない $SiO_2$ 膜84を100nm成膜する。その上に、実施例1と同様にソースガスとしてTEOS、 $O_2$ および $NF_3$ を用い、Fが添加された $SiO_2$ 膜85を500nm成膜する。その後、ソースガスとしてTEOSおよび $O_2$ を用い、Fが添加されていない $SiO_2$ 膜86を100nm成膜する。

【0049】図8(c)に示すように、レジストを塗布して露光・現像した後、ドライエッチングによりAl配線83上の $SiO_2$ 膜に開孔87を形成する。

【0050】図8(d)に示すように、開孔部87に、

$WF_6$ と $SiH_4$ を用いた選択CVD法によりW88を埋め込む。その後、スパッタリング法によりAl膜を形成し、パターニングしてAl配線89を形成する。その後、図8(b)と同様な工程により、Fが添加されていない $SiO_2$ 膜810を100nm、Fが添加された $SiO_2$ 膜811を500nm、Fが添加されていない $SiO_2$ 膜812を100nm成膜する。

【0051】Fが添加されていない $SiO_2$ 膜は、Fが添加された $SiO_2$ 膜に比べて、吸湿性が小さい。このため、図8(d)の半導体装置では金属配線が吸湿された水分と接触しにくくなり、信頼性の低下を防止できる。

#### 【0052】実施例3

図1と同様な平行平板型プラズマCVD装置を用い、ソースガスとして $HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガス、 $FSi(OC_2H_5)_3$ ガス、 $O_2$ ガスを用い、図2と同様に多層配線の層間絶縁膜を形成した例を説明する。

【0053】まず、Si基板10を電極15上にセットし、抵抗加熱ヒーターにより400℃に加熱する。ソースガスとして、 $FSi(OC_2H_5)_3$ ガスを50sccm、 $O_2$ を500sccm、および $HSi(N(CH_3)_2)_3$ を0~300sccmの流量で反応容器11に同時に導入し、成膜圧力を5Torrに設定する。電極14に13.56MHzのRF電力を印加し、ソースガスをプラズマ化して成膜する。こうして、Si基板21上にF、Nを含む500nmの $SiO_2$ 膜を堆積した(図2(a))。

【0054】次に、図2(b)に示すように、DCマグネトロンスパッタリングにより400nmのAl膜を成膜し、パターニングして幅500nm×高さ400nmの1層目のAl配線23を形成する。

【0055】その後、図2(c)に示すように、前記と同じソースガスを用いて、800nmの $SiO_2$ 膜24を成膜する。前記と同様に、400nmのAl膜を成膜し、パターニングして2層目のAl配線25を形成する。さらに、前記と同じソースガスを用い、800nmの $SiO_2$ 膜26を成膜する。

【0056】図9(a)は、 $HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガスの流量と $SiO_2$ 膜中のNとFの濃度との関係を示す特性図である。 $HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガスの流量が増すと、N濃度は増すがF濃度は変わらない。

【0057】図9(b)は、 $HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガスの流量と $SiO_2$ 膜の比誘電率との関係を示す特性図である。 $HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガスが0sccmの場合は、比誘電率は3.4であるが、Nの濃度が増えることにより、膜の密度は徐々に上がり比誘電率は上昇する。

【0058】図9(c)は、 $HSi(N(CH_3)_2)_3$ ガスの流量と $SiO_2$ 膜の吸湿性との関係を示す特性図である。この図のように $SiO_2$ 膜にNを導入するこ



とにより、吸湿性を低下させる効果があることが分かった。

【0059】以上の図から、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  ガスの流量を100 sccmとすることにより、比誘電率が3.5、かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ が成膜できる。

【0060】なお、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  ガスの代わりに、他のNを構成元素として含むシランガス、例えば $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ などの有機シランガスを用いてもよい。また、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ガス等の有機シランガスの代わりに、Fを構成元素として含む無機シランガス、例えば $\text{SiH}_3\text{F}$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ などを用いてもよい。さらに、 $\text{O}_2$ ガスの代わりに、他の酸化剤ガス、例えば $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ などを用いてもよい。

【0061】また、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  ガスと $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ガスの代わりに、 $\text{NH}_3$ を50 sccm、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ガスを50 sccmの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件で $\text{SiO}_2$ を得た。この場合も、比誘電率が3.5、かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ が成膜できる。

【0062】また、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  ガスと $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ガスの代わりに、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  ガスを100 sccm、 $\text{NF}_3$ ガスを50 sccmの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件で $\text{SiO}_2$ を得た。この場合も、比誘電率が3.5、かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ が成膜できる。 $\text{NF}_3$ ガスの代わりに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{ClF}_3$ などのFを構成元素として含む化合物ガスを用いても同様の効果がある。

#### 【0063】実施例4

図10に示すホットウォール型のバジ式熱CVD装置を用い、ソースガスとして $\text{NH}_3$ ガス、 $\text{ClF}_3$ ガス、 $\text{SiH}_4$ ガス、 $\text{O}_2$ ガスを用いた例について説明する。

【0064】図10に示すように、石英チューブ41の排気口42aの下流に排気ポンプ42bが接続されており、抵抗加熱ヒーター43が石英チューブ41の周囲に配置されている。石英チューブ41内には石英ポート45が設置されており、この石英ポート45上にSi基板44がガスの流れ方向に並べられている。Si基板44はヒーター43により、600～700℃に加熱可能となっている。一方、チューブ41の排気口42aと反対側の管口部には、ソースガスを導入するための石英ノズル46が設けられている。

【0065】次に、この装置を用いてゲート電極上に熱CVD酸化膜を形成する例を説明する。図11は、その工程断面図である。この場合、比誘電率が3.5かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ が成膜できる。

【0066】まず、図11(a)に示すようにSi基板51上に素子分離領域52を形成し、ゲート酸化膜5

3、ポリSiゲート54、不純物ドーピング層55を形成した後に、 $\text{SiO}_2$ 膜56を300nm成膜する。ここで、各ガスの流量は、 $\text{NH}_3$ ガス1000 sccm、 $\text{ClF}_3$ ガス100 sccm、 $\text{SiH}_4$ ガス500 sccm、 $\text{O}_2$ ガス100 sccmであり、成膜温度は700℃、成膜圧力は0.4 Torrとする。

【0067】次に、図11(b)に示されるように、BPSG膜57を500nm形成し、850℃でメルトリフローし、その後に前記と同じ方法により $\text{SiO}_2$ 膜58を300nm成膜する。本実施例によれば、ゲートと上層配線(図示せず)間の容量が減少し、信号伝達の遅延が改善される。

【0068】なお、 $\text{ClF}_3$ ガスの代わりに、他のFを構成元素として含む化合物ガス、例えば $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ などを用いてもよい。また、 $\text{SiH}_4$ ガスの代わりに、他のシランガス、例えばTEOS、 $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ などの有機シランガスを用いても同様の効果が得られる。

【0069】また、 $\text{NH}_3$ ガス、 $\text{ClF}_3$ ガス、 $\text{SiH}_4$ ガス、 $\text{O}_2$ ガスの代わりに、Nを構成元素として含むシランガス、例えば $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ など、Fを構成元素として含むシランガス、例えば $\text{SiH}_3\text{F}$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ など、酸化剤ガスとして $\text{O}_2$ ガスの混合ガスを用いても同様の効果がある。

【0070】また、 $\text{NH}_3$ ガスを50 sccm、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ガスを50 sccm、 $\text{O}_2$ ガスを50 sccmの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件で $\text{SiO}_2$ を得た。この場合、比誘電率が3.5、かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ が成膜できる。

【0071】さらに、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ガスを100 sccm、 $\text{ClF}_3$ ガスを50 sccm、 $\text{O}_2$ ガスを50 sccmの流量で導入し、前記と温度、圧力が同じ条件で $\text{SiO}_2$ を得た。この場合、比誘電率が3.5、かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ が成膜できる。 $\text{ClF}_3$ ガスの代わりに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ などのFを構成元素として含む化合物ガスを用いても同様の効果がある。

#### 【0072】実施例5

図12に示すコールドウォール型枚葉式の熱CVD装置を用い、ソースガスとして $\text{NF}_3$ ガス、TEOSガス、 $\text{N}_2\text{O}$ ガスを用いた例について説明する。

【0073】図12に示すように、反応容器61には、無声放電により酸素をオゾン化するオゾナイザー62が接続されており、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ をオゾナイザー62に導入し、 $\text{N}_2\text{O}$ の酸素をオゾン化し、ガス導入管62bを通じて反応容器61に導入することができる。62c、62dはそれぞれ $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ を導入するためのガス導入管であ

り、64は排気ポンプである。この容器61内には試料台63が設置されており、この内部にはヒーター63aが埋設されている。

【0074】まず、ガス流量を $\text{NF}_3$ ガス200sccm、TEOSガス100sccm、 $\text{N}_2\text{O}$ ガス1000sccmとする。さらに、基板をヒーター63aにより温度350℃で加熱し、成膜圧力を5 Torrとする。こうして、成膜した $\text{SiO}_2$ 膜はリフロー形状を示し、比誘電率が3.5、かつ吸湿性のないF、Nを含有した $\text{SiO}_2$ を成膜できる。

【0075】この場合、 $\text{NF}_3$ ガスの代わりに、他のFを構成元素とする化合物ガス、例えば $\text{CF}_4$ 、 $\text{ClF}_3$ などを用いても同様の効果がある。

【0076】上記実施例3～5において、本発明者が鋭意研究した結果、Nを含んだ $\text{SiO}_2$ 膜を形成する場合、成膜装置としては、図1のような平行平板型プラズマCVD装置を用いて、さらにソースガスとしては、 $\text{Si-N}$ 結合が化合物中に含まれているNを構成元素として含むシランガス、例えば $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ などを用いることにより、より比誘電率の低いかつより吸湿性のない $\text{SiO}_2$ 膜が得られることを確認した。この理由は、 $\text{Si-N}$ 結合を含んでいるソースガスを用いれば、プラズマによりソースガスの解離が進んでも、形成される $\text{SiO}_2$ 膜中にNが残る確率が高くなるからであると思われる。

【0077】図13(a)および(b)はそれぞれNを構成元素として含むシランガスとして $\text{HSi}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ を用いた場合に形成される $\text{SiO}_2$ 膜の特性図である。

【0078】例えばFの濃度が5at%である $\text{SiO}_2$ 膜の比誘電率を3.8以下にしようとする、図13

(a)に示されるように $\text{SiO}_2$ 膜中に含まれるNの濃度は15at%以下であることが望ましい。また、図7

(b)に示されるように、 $\text{SiO}_2$ 膜中のNの濃度が2.9at%以上であれば、吸湿性のない $\text{SiO}_2$ 膜が形成されることがわかった。

【0079】本発明によれば、酸化シリコン膜中にNの濃度が1at%以上であれば吸湿性の少ない $\text{SiO}_2$ 膜を形成することができる。またFの濃度が3at%以上であれば、誘電率の低い $\text{SiO}_2$ 膜を形成することができる。

#### 【0080】実施例6

図14に、本実施例で用いられた、異なる2つの周波数で励起可能な平行平板型プラズマCVD装置の概略図を示す。図14において、チャンパー11内のガスはポンプ12により排気され、チャンパー11内へ石英ノズル13からそれぞれ反応ガスが導入される。チャンパー11内部には平板型の電極14、15が互いに平行に設置されている。電極14には、マッチングボックス17を

介して13.56MHzの高周波電源16、及びローパスフィルター18を介して400kHzの高周波電源19が接続されている。電極15は接地されている。電極15上に $\text{Si}$ 基板10が載せられる。

【0081】この装置を用いて $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法について説明する。 $\text{Si}$ 基板10を、電極15上に載置して、抵抗加熱ヒーターにより400℃加熱する。次に、ソースガスとして、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{O}_2$ を用い、それぞれ石英ノズル13から $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を10sccm、 $\text{O}_2$ を20sccmの流量で同時に導入し、圧力を5 Torrとする。電極14に、13.56MHz、0.86W/cm<sup>2</sup>及び400kHz、1.14W/cm<sup>2</sup>という異なる2つの高周波を印加し、2周波励起プラズマを発生させて $\text{SiO}_2$ 膜を堆積する。

【0082】赤外吸収スペクトルによりFが5at%含まれる $\text{SiO}_2$ 膜が成膜されていることが分かった。また、このF添加 $\text{SiO}_2$ 膜の比誘電率は、3.4と低いことが分かった。 $\text{SiO}_2$ 膜中のF濃度は、ソースガスの流量比、圧力、基板温度、RF電力で制御できることが分かった。また、 $\text{SiO}_2$ 膜中のF濃度が増加すると、比誘電率が低下する傾向があることが分かった。

【0083】比較のために、ソースガスは同じであるが、13.56MHz、0.86W/cm<sup>2</sup>の高周波のみを印加して $\text{SiO}_2$ 膜を堆積した。上記方法により堆積した2種のF添加 $\text{SiO}_2$ 膜について、1週間大気に暴露(温度25℃、湿度50%)した後、赤外吸収スペクトルを測定して、吸湿性を調べた結果を図15に示す。図15より、いずれの場合でもF濃度の増加に伴って吸湿性は増加する傾向がある。ただし、同じF含有量の $\text{SiO}_2$ 膜どうしで比較すると、2周波励起により堆積された $\text{SiO}_2$ 膜の吸湿性が明らかに小さいことが分かる。

【0084】また、ソースガスとして $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{O}_2$ を用いた場合と、ソースガスとしてTEOS、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NF}_3$ を用いた場合とについて、比較検討した。図16に、それぞれのソースガスを用いた場合の、13.56MHzのRF電力と $\text{SiO}_2$ 膜中のF濃度との関係を示す。ソースガスとしてTEOS、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NF}_3$ を用いた場合には、印加するRF電力を下げると、添加されるF濃度が減少する。したがって、一定のF濃度を保持するためには、RFパワーを高くする必要がある。しかし、RFパワーを高くすると、荷電粒子によるゲート破壊の問題が発生する。一方、ソースガスとして $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{O}_2$ を用いた場合には、RF電力を下げるとF濃度が増加するため、容易に $\text{SiO}_2$ 膜中のF濃度を高めることができる。したがって、荷電粒子によるゲート破壊の問題が生じにくい。

【0085】以上のように、ソースガスとして $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{O}_2$ を用い、2周波励起すれば、荷

電粒子によるゲート破壊の問題を引き起こすことなく、低誘電率かつ低吸湿性の $\text{SiO}_2$ 膜が得られる。

【0086】なお、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ の代わりに、 $\text{F}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのFを含む有機シランガスを用いても、前記と同様な効果を得ることができる。

#### 【0087】実施例7

図17に、本実施例で用いられたプラズマCVD装置の概略図を示す。この装置は、Al合金製チャンパー101、石英製放電管102と真空ポンプ103より構成されている。ソースガスは、石英製放電管102の一端に設けられたノズル104と、チャンパー11内に設けられたリング状ノズル105から導入される。チャンパー101の圧力は、ガス排気口に設置されたコンダクタンスバルブ106と真空ポンプ103により任意に設定できる。石英製放電管102内には、図18に示すダブルループ状の放電アンテナ107が設けられている。この放電アンテナ107の一端にはマッチングボックスを介してRF電源108が接続されて、他端は接地されている。電磁コイル109は、放電管102に400ガウスの均一磁場を与える。電磁コイル109による磁界は、放電管102内では均一であるが、チャンパー101内では発散するような勾配を持っている。Si基板10は、放電管102から約5cm離れた支持台111上に載置される。支持台110は加熱機構と直流及び交流電圧を印加できる機構を有し、Si基板10に任意の温度と基板バイアスを与えることができる。

【0088】この装置を用いて $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法について説明する。Si基板10を支持台110上に乗せ、基板温度を200℃に保ち、基板に20Vの電位を印加する。ソースガスとしてTEOS、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NF}_3$ を用い、ノズル104から $\text{O}_2$ を10sccm、 $\text{NF}_3$ を10sccmの流量で、リング状ノズル105からTEOSを5sccmの流量で同時に導入し、放電アンテナ107に13.56MHz、1000WのRFを印加し、電磁コイル19により放電管102内に400ガウスの一様な磁場を作る。成膜圧力は5mTorrとする。この結果、放電管102内部にはヘリコン波が発生し、放電管102の内部に高密度のプラズマが生成する。

【0089】この条件では、基板バイアスが20V、プラズマポテンシャルが30Vであり、イオンエネルギーは10eVである。プラズマ状態をラングミュア・プローブを用いてモニターすると、圧力5mTorrでSi基板10上でのプラズマ密度は $3.5 \times 10^{11} \text{atom/cm}^3$ （イオン化率0.2%）であった。また、Si酸化膜の堆積速度は、20nm/minであった。

【0090】得られた $\text{SiO}_2$ 膜の赤外吸収スペクトルは、図3と同様であった。すなわち、Si-Oに由来する吸収が、1080 $\text{cm}^{-1}$ 、810 $\text{cm}^{-1}$ 、450 $\text{cm}^{-1}$ に観察され、Si-Fに由来する吸収が940 $\text{cm}^{-1}$ に観察された。また、3200~3800 $\text{cm}^{-1}$ におけるH-OH、Si-OHに由来する吸収は全くみられなかった。この $\text{SiO}_2$ 膜について、F濃度は3at%であり、比誘電率は3.6と低いことが分かった。

【0091】得られた $\text{SiO}_2$ 膜を1週間大気に暴露（温度25℃、湿度50%）した後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、3200~3800 $\text{cm}^{-1}$ におけるH-OH、Si-OHに由来する吸収の増加は全く認められなかった。

【0092】この方法でも、 $\text{NF}_3$ 流量を変化させることにより、 $\text{SiO}_2$ 膜のF濃度及び誘電率を制御できることが分かった。また、 $\text{NF}_3$ ガスの代わりに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{F}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのガスを用いても同様の効果を得ることができる。F濃度を増加するためには、特に $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ と $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ などのガスとを組み合わせる方法が有効である。

【0093】さらに、本実施例の方法により成膜された $\text{SiO}_2$ 膜中のF濃度と吸湿性との関係を図19に示す。本実施例の方法を用いた場合には、F濃度が8at%まで増加しても、吸湿性の増加は見られなかった。

#### 【0094】実施例8

図20に、本実施例で用いられたプラズマCVD装置の概略図を示す。図20において、チャンパー11内のガスはポンプ12により排気され、チャンパー11内へ石英ノズル13から反応ガスが導入される。チャンパー11内部には平板型の電極14、15が互いに平行に設置されている。電極14にはマッチングボックスを介して高周波電源16が接続されている。電極15は接地されている。電極15上にSi基板10が載せられる。また、放電領域に400ガウスの磁場を印加できる永久磁石または電磁磁石120を備えている。

【0095】この装置を用いて $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法について説明する。Si基板10を、電極15上にセットして、抵抗加熱ヒーターにより400℃に保つ。ソースガスとして、TEOS、 $\text{O}_2$ および $\text{NF}_3$ を用い、ノズル13からTEOSを5sccm、 $\text{O}_2$ を10sccm、 $\text{NF}_3$ を10sccmの流量で同時に導入し、電極に13.56MHz、500WのRFを印加し、放電させ $\text{SiO}_2$ 膜を堆積する。この時、磁場により電子がドリフト運動し、Si基板上でのr効果により2次電子が増加してイオン化を促進する。

【0096】この条件では、基板バイアスが10V、プラズマポテンシャルが50Vであり、イオンエネルギーは40eVである。プラズマ状態をモニターすると、圧力5mTorrでSi基板20上でのプラズマ密度は $1.8 \times 10^{11} \text{atom/cm}^3$ （イオン化率0.1%）であった。また、 $\text{SiO}_2$ 膜の堆積速度は、100nm/minであった。赤外吸収スペクトルから、得ら

れた $\text{SiO}_2$ 膜には、Fが3at%含まれていることが分かった。また、この $\text{SiO}_2$ 膜の比誘電率は、3.6と低いことが分かった。

【0097】得られた $\text{SiO}_2$ 膜を1週間大気に暴露(温度25℃、湿度50%)した後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、波数3200~3800 $\text{cm}^{-1}$ におけるH-OH、Si-OHに由来する吸収の増加は認められなかった。

【0098】更に、 $\text{NF}_3$ 流量、ソースガスの種類を変化させることにより、堆積膜中のF濃度、誘電率を制御できることが分かった。

#### 【0099】実施例9

図21は、本実施例において用いられた、電子線励起プラズマCVD装置の概略構成図である。この装置は大きく分けて3室の真空容器より構成される。すなわち、放電によりプラズマを発生させるための真空容器206と、真空容器206で発生したプラズマより電子を引き出し加速する真空容器205と、及び真空容器205で加速された電子の照射により反応性ガスを電離・活性化しプラズマを発生させ、Si基板10に絶縁膜を成膜させるための真空容器201とで構成される。

【0100】真空容器206の一端には電極212が設けられている。電極212の中央部にはガス導入口213が設けられ、放電用ガス214が導入される。ガス導入口213の周囲には熱電子放出材料221が設けられている。真空容器206と真空容器205との間は電極211で仕切られている。電極211はコイル216を備えており、その中央部にはオリフィス218が設けられている。真空容器205と真空容器201との間は電極211で仕切られている。電極211はコイル215を備えており、その中央部にはオリフィス218が設けられている。

【0101】Si基板10は支持台203に支持される。支持台203は加熱機構を備え、電源に接続されており、Si基板10に任意の温度及びバイアスを与えることができる。ソースガス220はガス導入口219より真空容器201に導入され、排気口204より排気される。排気口204はコンダクタンスを制御でき、真空容器201に任意の圧力を与えることができる。

【0102】この成膜装置を用い、 $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法について説明する。Si基板10を支持台203に載せて400℃に加熱する。真空容器201内は約10<sup>-5</sup>Torrの真空度となるように排気する。ソースガスとして、TEOSを5~10sccm、 $\text{O}_2$ を10~30sccm、 $\text{NF}_3$ を5~20sccmの流量でガス導入口219より導入する。排気口204のコンダクタンスを制御して、真空容器201内の圧力を0.5mTorrとする。支持台203に-80Vの電位を印加する。真空容器206及び真空容器205から、加速された電子線を例えば100eVのエネルギー、10Aの電

流で真空容器201に導入し、ソースガスを電離・活性化しプラズマを発生させる。

【0103】この条件では、基板バイアスが-80V、プラズマポテンシャルが10Vであり、イオンエネルギーは-70eVである。プラズマ状態をモニターすると、圧力0.5mTorrでプラズマ密度 $3 \times 10^{10}$ atom/ $\text{cm}^3$ (イオン化率0.2%)であった。

【0104】この方法により、フッ素濃度が3at%、比誘電率が3.6のフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜を形成できる。得られた $\text{SiO}_2$ 膜を1週間大気に暴露した後、赤外吸収スペクトルを測定したところ、成膜直後と同様であった。特に、H-OH、Si-OHの振動を示す3200~3800 $\text{cm}^{-1}$ の領域での吸収が見られないことから、1週間大気暴露に対して安定なフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜が得られることが判明した。さらに、1週間の大気暴露後において、比誘電率も成膜直後と同様であることがわかった。

【0105】次に、他の反応ガスを用い、同様にして大気暴露に対して安定なフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜の成膜方法について説明する。

【0106】反応ガスとして $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を10sccm、 $\text{O}_2$ を40sccmの流量で導入し、基板バイアスを-70Vとした以外は前記と同様にして、フッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜を成膜した。この方法によって形成された膜を調べたところ、膜中フッ素濃度が3at%、比誘電率が3.6のフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜であることが判明した。この膜を1週間大気暴露して、赤外吸収スペクトル及び比誘電率を調べたところ、変化がみられず、成膜直後と同様であることがわかった。なお、 $\text{SiF}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 及び $\text{O}_2$ に、 $\text{F}_2$ ガスを0~1000sccm導入することにより膜中フッ素濃度を10at%程度まで変化させることができる。このようにフッ素濃度を変化させても、大気暴露に対して安定なフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜が得られる。Siを含む類似のガスとして $\text{SiF}_n(\text{C}_2\text{H}_5)_{4-n}$ ( $n=1\sim3$ )を用いた場合、膜中フッ素濃度及び比誘電率に差異は生じるが、大気暴露に対して安定なフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜が得られる。

【0107】また、 $\text{SiH}_4$ を10sccm、 $\text{O}_2$ を40sccm、 $\text{CF}_4$ を10sccmの流量で導入し、基板バイアスを-70Vとした以外は前記と同様にして、フッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜を成膜した。これらのソースガスを用いても、大気暴露に対して安定なフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜を形成することができる。その他、Siを含むソースガスとして、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{Hg}$ などを用いても、前記と同様の効果が得られる。

【0108】以上の実施例に基づいて、フッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜の比誘電率及び吸湿性について議論し、好適なフッ素添加 $\text{SiO}_2$ 膜が得られる条件を検討する。

【0109】まず、図22に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜の比誘電率は、形成方法によらずに  $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度で決まることが分かった。

【0110】一方、 $\text{SiO}_2$  膜の吸湿性は、形成方法に大きく依存する。すなわち、通常の平行平板型プラズマCVDにより形成されたフッ素添加  $\text{SiO}_2$  膜では、例えば図6に示されるように、F濃度の増加にしたがって吸湿量が増加する。これに対して、実施例7～9のような方法で形成されたフッ素添加  $\text{SiO}_2$  膜では、例えば図19に示されるように、8at%のF濃度まで吸湿性がほとんどない。

【0111】そこで、実施例7～9の方法において、印加電力、圧力、基板バイアスを変えてフッ素添加  $\text{SiO}_2$  膜を成膜した。そして、1週間大気放置した後にも吸湿性を示されないフッ素添加  $\text{SiO}_2$  膜を得るのに好適な、イオンエネルギー、プラズマ密度、圧力の条件を求めた。この結果を図23及び図24に斜線部として表示する。例えば、実施例7～9において、圧力5mTorr、イオンエネルギー20eV、プラズマ密度  $1.0 \times 10^{11} \text{ atom/cm}^3$  の条件でF添加  $\text{SiO}_2$  膜を形成すれば、吸湿性を非常に小さくできる。これに対して、通常の平行平板型プラズマCVDにおいて、圧力5Torr、イオンエネルギー50eV、プラズマ密度  $1.0 \times 10^9 \text{ atom/cm}^3$  の条件でF添加  $\text{SiO}_2$  膜を形成すれば、吸湿性が非常に大きくなる。

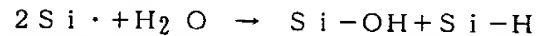
【0112】さらに、F添加  $\text{SiO}_2$  膜の化学構造と、その物性との関係について詳細に検討する。ここで、赤外吸収スペクトルからもわかるように、 $\text{SiO}_2$  膜中のFは、プラズマの形成方法によらず、Siに結合した形で存在する。また、図25にF濃度の異なる3種の  $\text{SiO}_2$  膜のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルには、 $600 \text{ cm}^{-1}$  近傍に3員環 ( $-\text{Si}-\text{O}-$ )<sub>3</sub> に由来するピークが、 $500 \text{ cm}^{-1}$  近傍に4員環 ( $-\text{Si}-\text{O}-$ )<sub>4</sub> に由来するピークが認められる。図25に示されるように、 $\text{SiO}_2$  中のF濃度が増加するのに伴い、3員環に起因するピーク強度が減少し、4員環に起因するピーク強度が増加している。

【0113】 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度が増加すると、比誘電率が低下する理由は以下のように考えられる。 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度が増加すると、 $\text{Si}-\text{F}$  結合が増加し、3員環が減少する結果、 $\text{SiO}_2$  膜の密度が減少し、比誘電率が低下すると考えられる。このような効果は、 $\text{SiO}_2$  膜の形成方法に依存せず、 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度だけで決定される。

【0114】また、 $\text{SiO}_2$  膜の形成方法に応じて吸湿性が変化する理由は次のように考えられる。図26にF無添加  $\text{SiO}_2$  膜及び3at%F添加  $\text{SiO}_2$  膜について、 $\text{SiO}_2$  膜の形成方法と、ESR (電子サイクロトン共鳴) 分析により測定したSiダングリングボンド密度及び吸湿性との関係を示す。Siダングリングボンド

では、以下に示す反応機構により  $\text{H}_2\text{O}$  がトラップされるため、吸湿性と相関関係があると考えられる。

【0115】



通常の平行平板型プラズマCVDで成膜した場合には、3at%F添加  $\text{SiO}_2$  膜のほうがF無添加  $\text{SiO}_2$  膜よりも、Siダングリングボンド密度も吸湿性もともに高くなっている。すなわち、ダイグリングボンドの増加により水との反応が起こりやすくなる。しかも、F濃度の増加にともなって環構造が広がっていることから、水が拡散しやすくなっている。したがって、通常の平行平板型プラズマCVDで成膜した  $\text{SiO}_2$  膜は、F濃度の増加とともに吸湿性が増加する。

【0116】これに対して、実施例7～9のように図23及び図24の条件を満たす範囲で成膜した場合には、3at%F添加  $\text{SiO}_2$  膜のほうがF無添加  $\text{SiO}_2$  膜よりも、Siダングリングボンド密度も吸湿性もともに低くなっている。特に、Siダングリングボンド密度は  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  以下である。さらに、図23及び図24の条件を満たす範囲で成膜した  $\text{SiO}_2$  膜について、F濃度と、Siダングリングボンド密度及び吸湿性との関係を図27に示す。図27から明らかなように、F濃度が高くなるにつれて、Siダングリングボンド密度は減少する。そして、F濃度が1～8at%の範囲では、F添加  $\text{SiO}_2$  膜の吸湿性は非常に小さい。このようにSiダングリングボンド密度が減少する理由は、図23及び図24に示した範囲でF添加  $\text{SiO}_2$  膜を堆積すると、イオン化率が高いために活性なFラジカルが多く存在し、これがSiダングリングボンドと反応するためである。なお、F濃度8at%以上で吸湿性が高くなるのは、Siダングリングボンドは少ないが、環構造の広がりの影響が非常に大きくなるためである。

【0117】以上で考察したように、図23及び図24の条件を満たす範囲で成膜すれば、ソースガスの種類によらず、低誘電率と低吸湿性とを兼ね備えたF添加  $\text{SiO}_2$  膜を得ることができる。

【0118】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、誘電率が低く、かつ吸湿性が非常に低い  $\text{SiO}_2$  膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で用いられたプラズマCVD装置の構成図。

【図2】(a)～(c)は本発明の実施例1における半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図3】本発明の実施例1において成膜された  $\text{Si}-\text{F}$  結合を含む  $\text{SiO}_2$  膜の赤外吸収スペクトル図。

【図4】 $\text{NF}_3$  ガスの流量と  $940 \text{ cm}^{-1}$  に観察される  $\text{Si}-\text{F}$  吸収ピーク面積との関係を示す特性図。

【図5】 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度と  $\text{SiO}_2$  膜の比誘電率

との関係を示す特性図。

【図6】 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度と $\text{SiO}_2$  膜の吸湿性との関係を示す特性図。

【図7】 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度とMOSキャパシタに一定電圧を印加した時のリーク電流との関係を示す特性図。

【図8】(a)～(d)は本発明の実施例2における半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図9】(a)～(c)は本発明の実施例3で成膜された $\text{SiO}_2$  膜の特性図。

【図10】本発明の実施例4で用いられた成膜装置の構成図。

【図11】(a)及び(b)は本発明の実施例4における半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図12】本発明の実施例5で用いられた成膜装置の構成図。

【図13】(a)及び(b)は本発明の実施例5で成膜された $\text{SiO}_2$  膜の特性図。

【図14】本発明の実施例6で用いられた成膜装置の構成図。

【図15】 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度と $\text{SiO}_2$  膜の吸湿性との関係を示す特性図。

【図16】RF電力と $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度との関係を示す特性図。

【図17】本発明の実施例7で用いられた成膜装置の構成図。

【図18】本発明の実施例7で用いられた成膜装置の放電アンテナの斜視図。

【図19】本発明の実施例7で成膜された $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度と吸湿性との関係を示す特性図。

【図20】本発明の実施例8で用いられた成膜装置の構成図。

【図21】本発明の実施例9で用いられた成膜装置の構成図。

【図22】 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度と $\text{SiO}_2$  膜の比誘電率との関係を示す特性図。

【図23】イオンエネルギーとプラズマ密度との関係において、吸湿性の良好な $\text{SiO}_2$  膜が得られる条件を示す

特性図。

【図24】イオンエネルギーと圧力との関係において、吸湿性の良好な $\text{SiO}_2$  膜が得られる条件を示す特性図。

【図25】本発明の実施例7～9で成膜された $\text{SiO}_2$  膜のラマンスペクトル図。

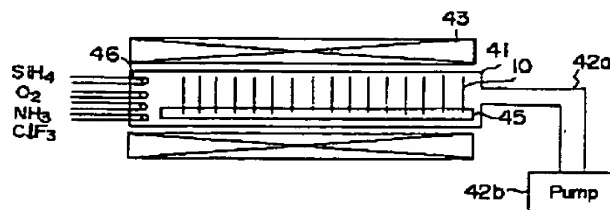
【図26】 $\text{SiO}_2$  膜の成膜方法に応じた、 $\text{Si}$  ダングリングボンド密度及び $\text{SiO}_2$  膜の吸湿性を示す特性図。

【図27】本発明の実施例7～9で成膜された $\text{SiO}_2$  膜について、 $\text{SiO}_2$  膜中のF濃度と $\text{Si}$  ダングリングボンド密度及び $\text{SiO}_2$  膜の吸湿性との関係を示す特性図。

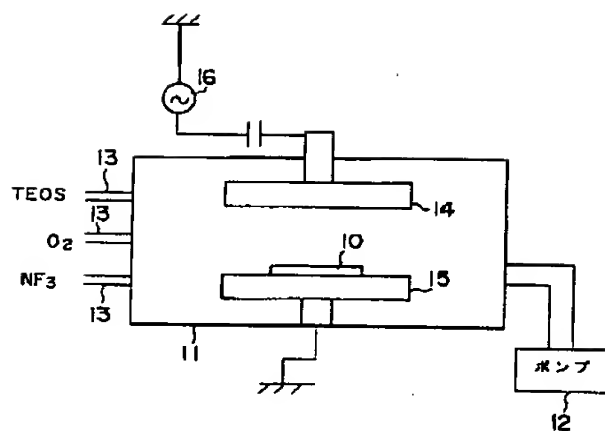
【符号の説明】

21… $\text{Si}$  基板、22、24、26…Fが添加された $\text{SiO}_2$  膜、23、25…Al配線、81… $\text{Si}$  基板、82…BPSG膜、83、89…Al配線、84、86、810、812…Fが添加されていない $\text{SiO}_2$  膜、85、811…Fが添加された $\text{SiO}_2$  膜、87…開孔、88…W、41…石英チューブ、42a…排気口、42b…真空ポンプ、43…抵抗加熱ヒーター、45…石英ポート、51… $\text{Si}$  基板、52…素子分離 $\text{SiO}_2$ 、53…ゲート酸化膜、54…ポリ $\text{Si}$  ゲート、55…不純物拡散層、56…Nを含む $\text{SiO}_2$  膜、57…BPSG膜、58…Nを含む $\text{SiO}_2$  膜、61…反応容器、62a…オゾナイザー、62b…ガス導入管、62c…ガス導入管、62d…ガス導入管、63…試料台、63a…抵抗加熱ヒーター、64…排気ポンプ、101…チャンバー、102…放電管、103…真空ポンプ、104…ノズル、105…リング状ノズル、106…コンダクタンスバルブ、107…放電アンテナ、108…RF電源、109…電磁コイル、110…支持台、201、205、206…真空容器、203…支持台、204…排気口、211、212…電極、213…ガス導入口、214…放電用ガス、215、216、217…コイル、218…オリフィス、219…ガス導入口、220…ソースガス、221…熱電子放出材料、224～228…電源。

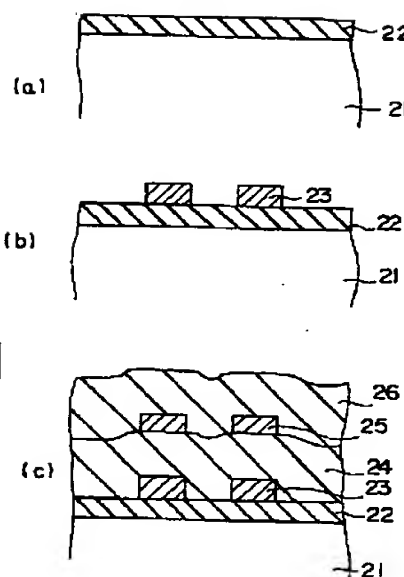
【図10】



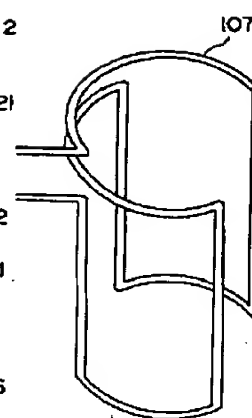
【図1】



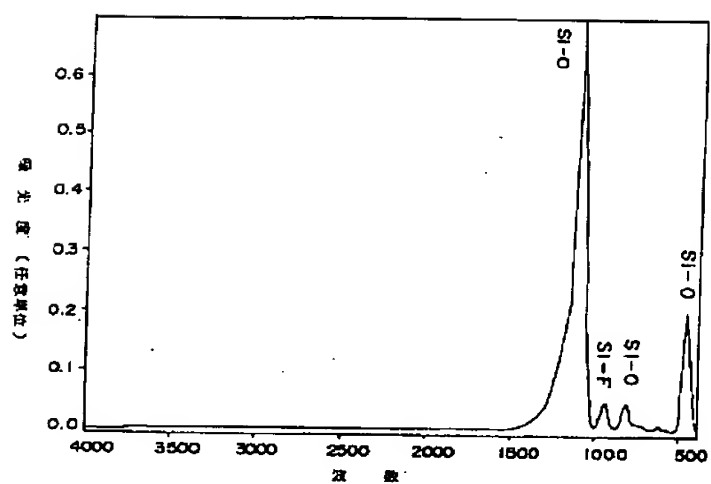
【図2】



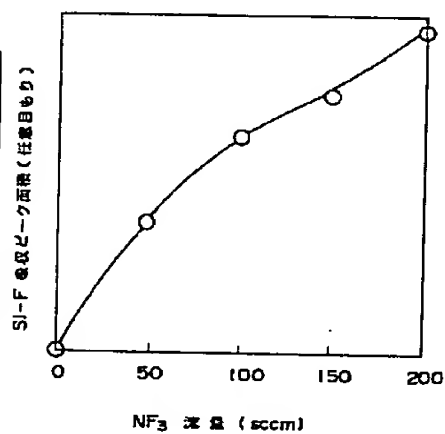
【図18】



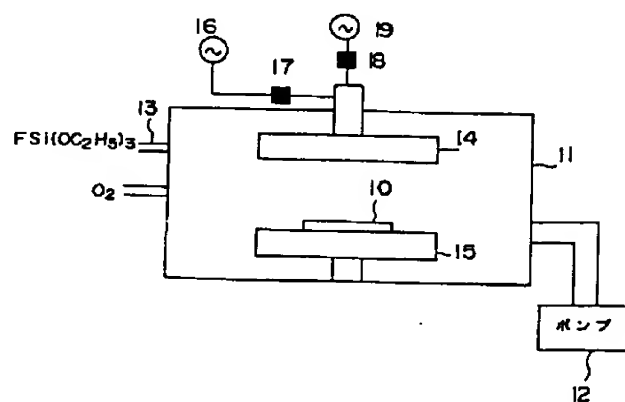
【図3】



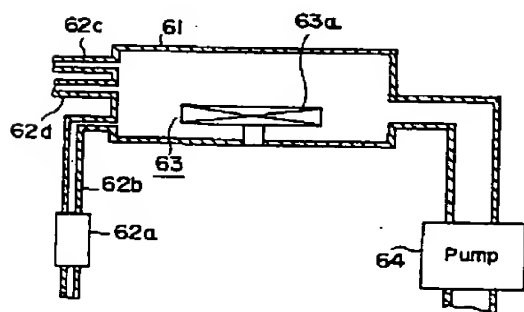
【図4】



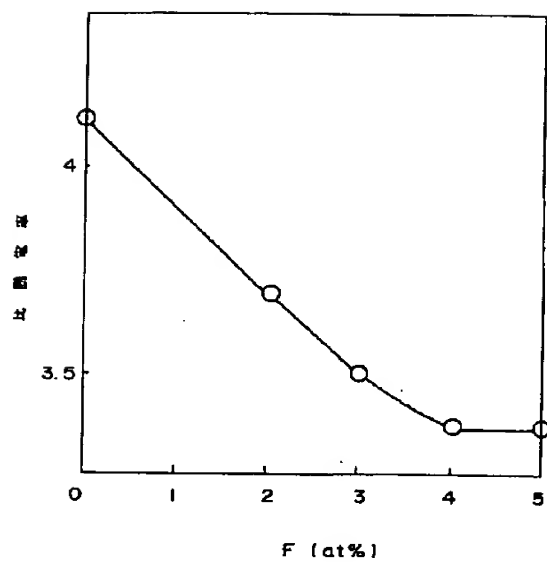
【図14】



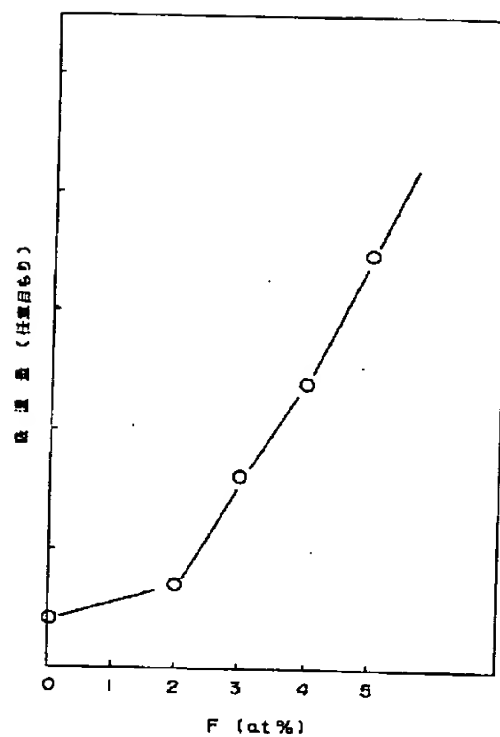
【図12】



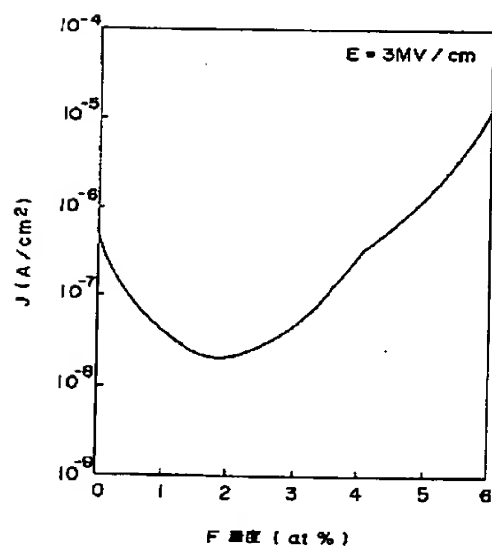
【図5】



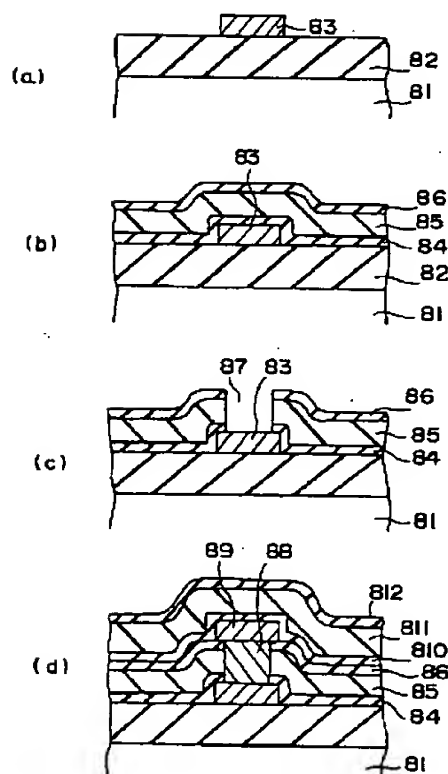
【図6】



【図7】

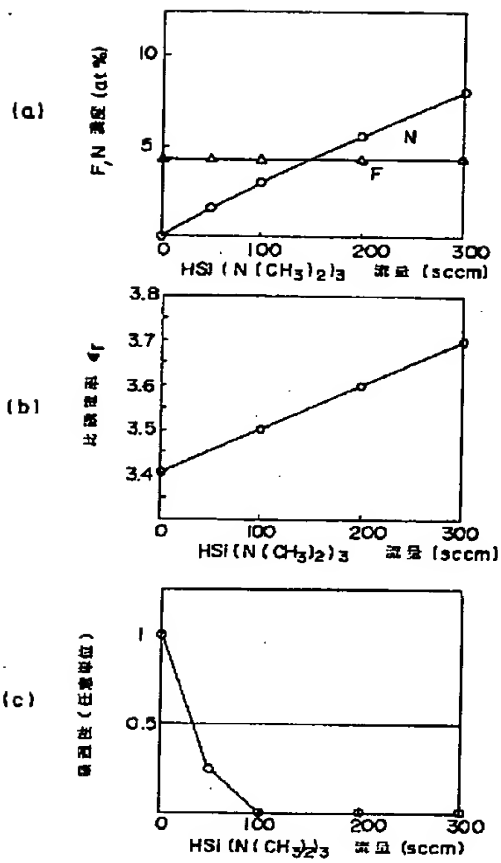


【図8】

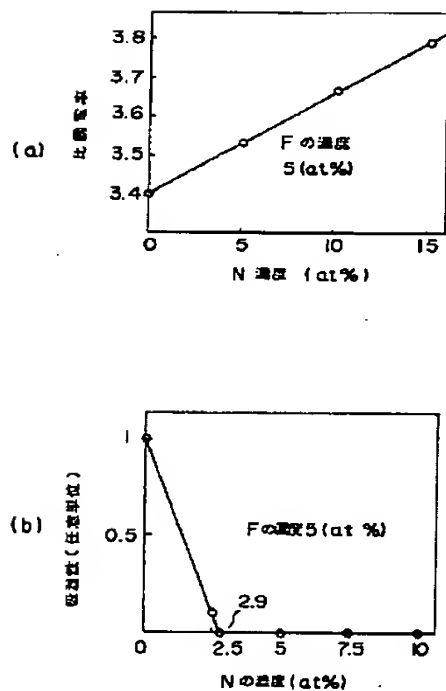




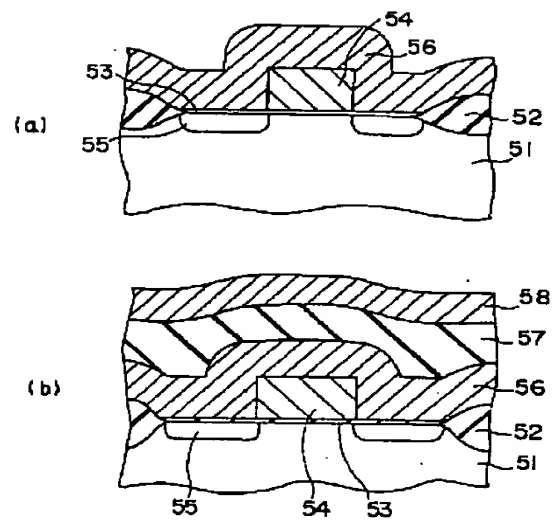
【図9】



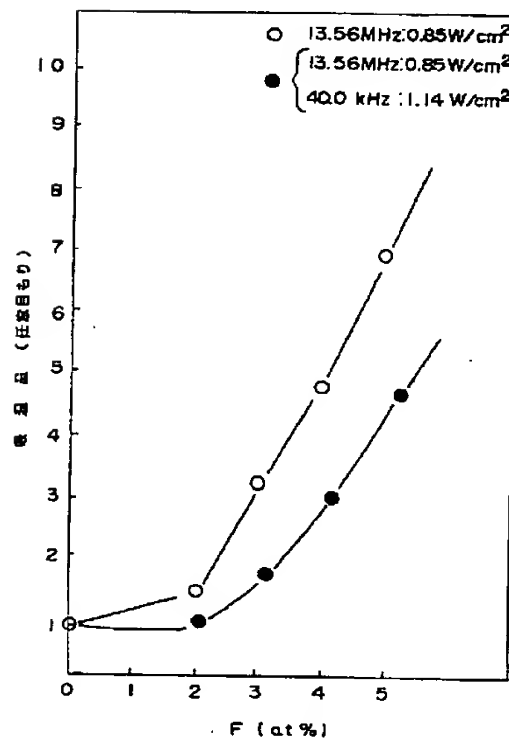
【図13】



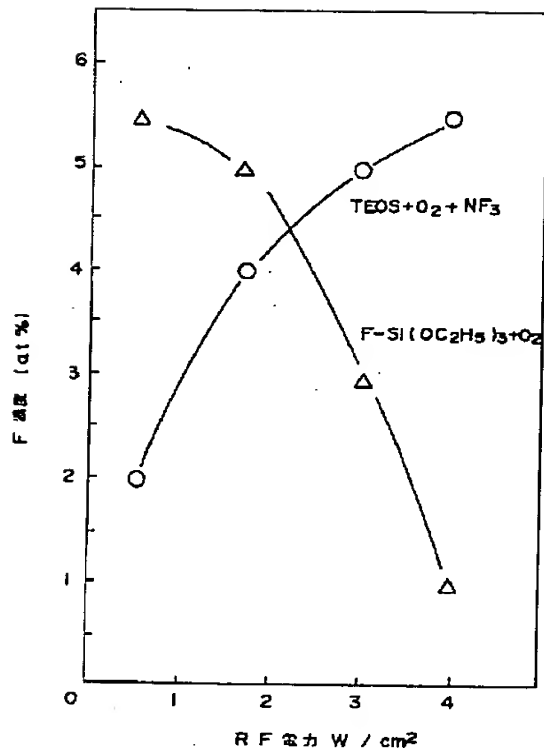
【図11】



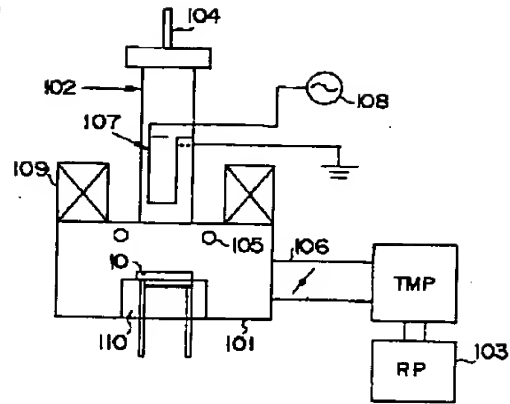
【図15】



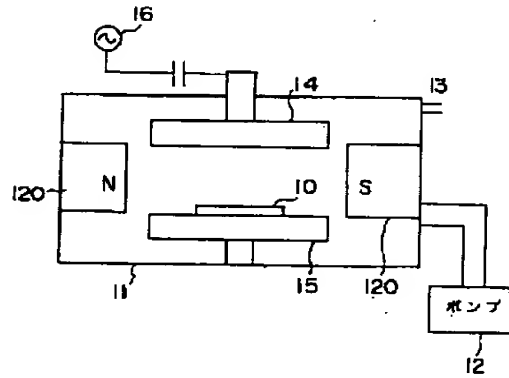
【図16】



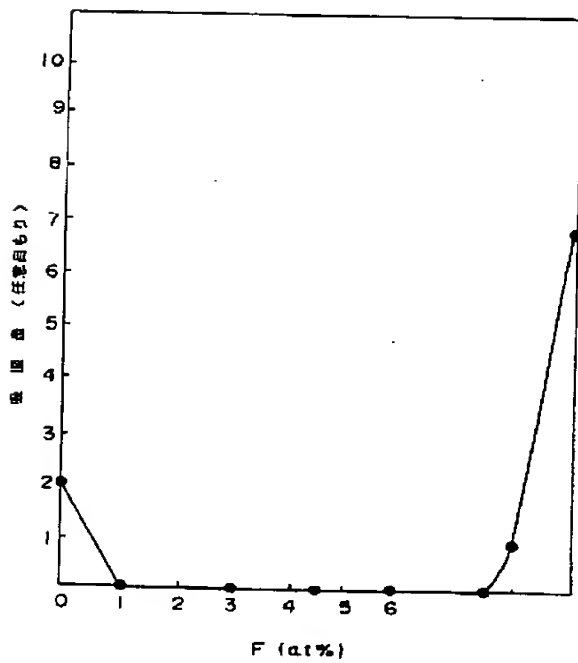
【図17】



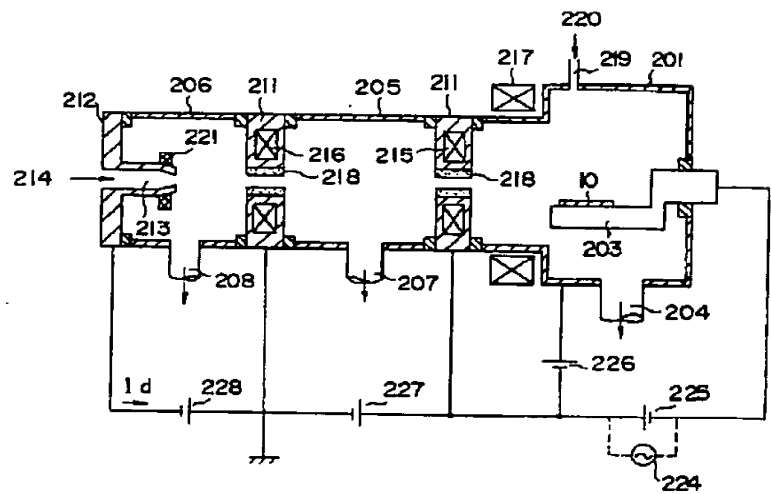
【図20】



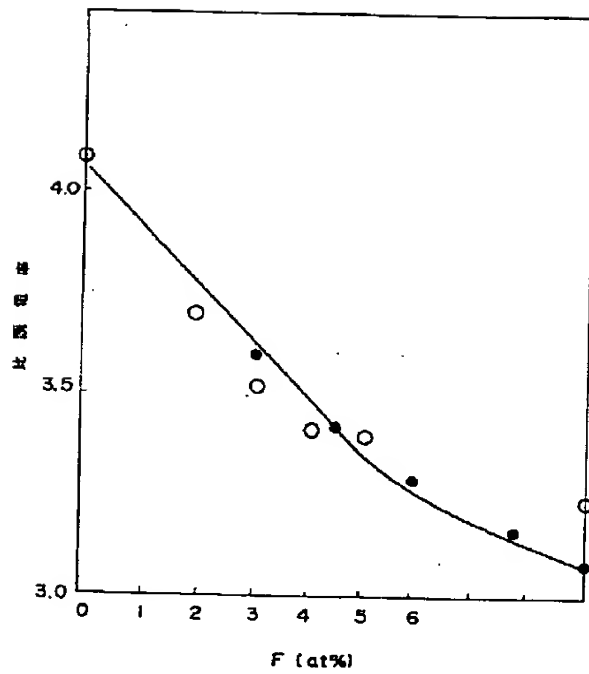
【図19】



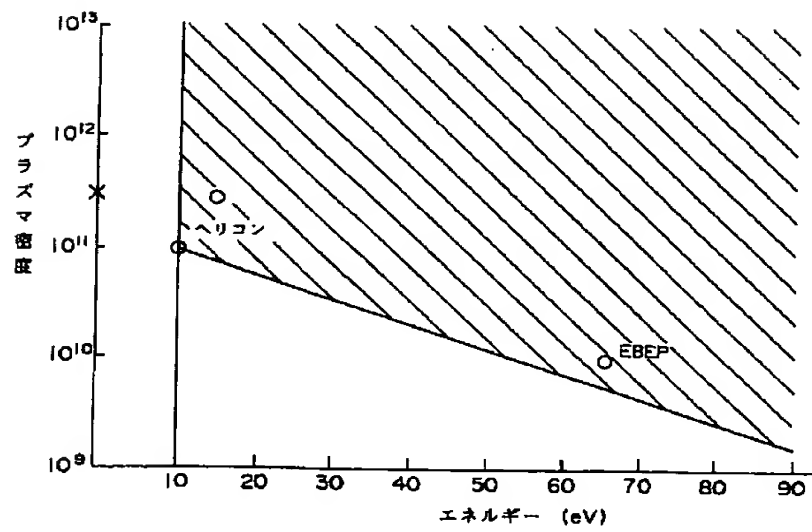
【図21】



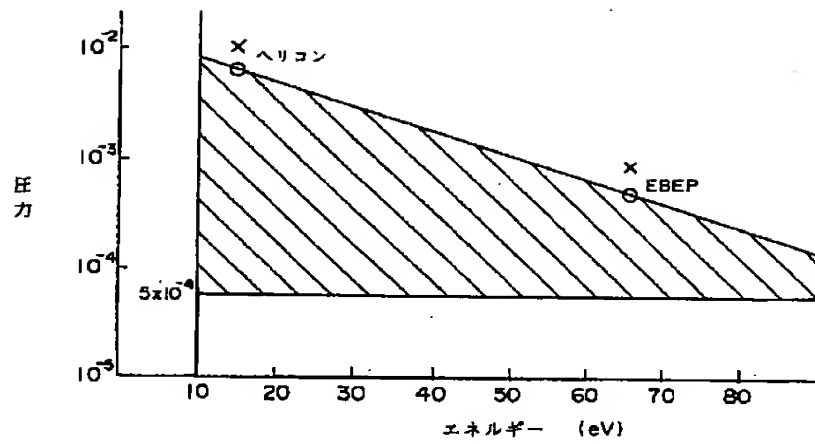
【図22】



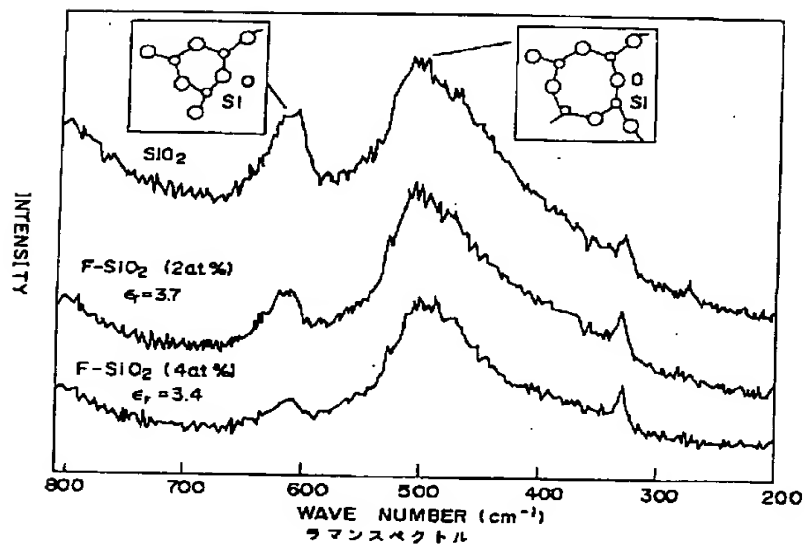
【図23】



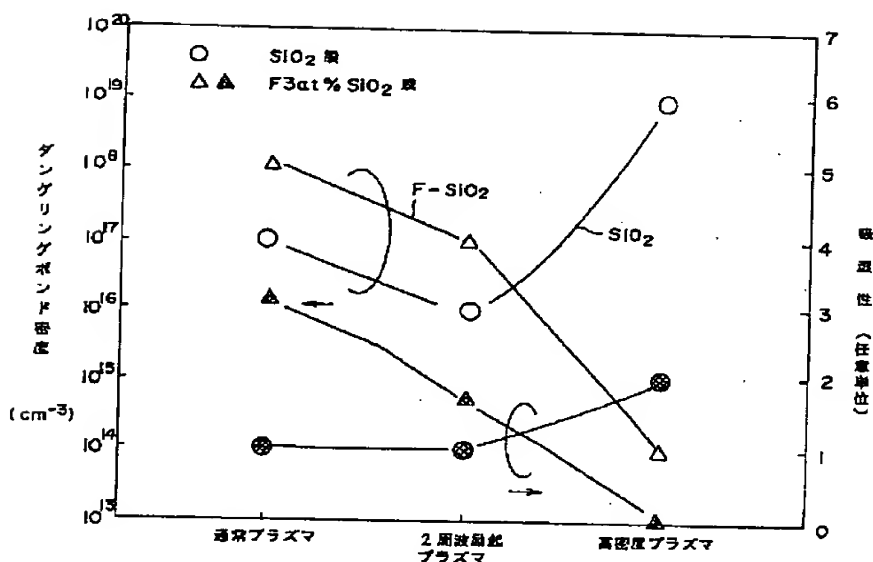
【図24】



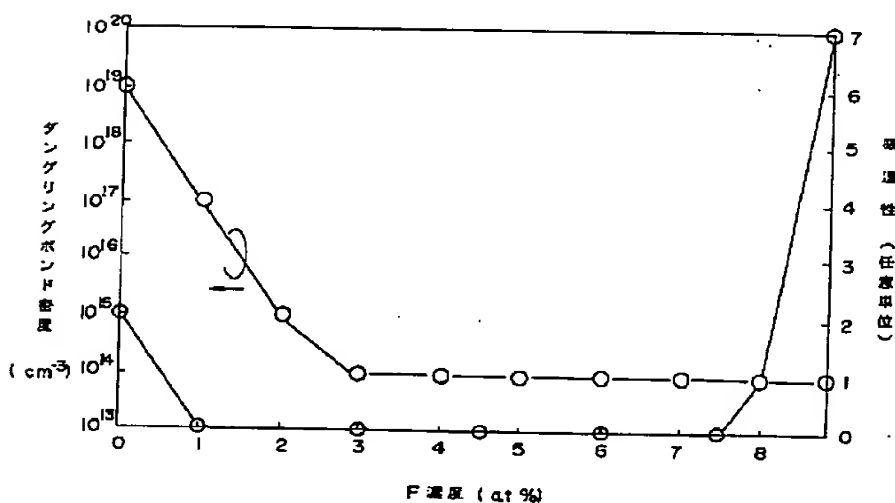
【図25】



【図26】



【図27】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 21/316

識別記号 庁内整理番号

X 7352-4M

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 岡野 晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 青木 利一郎

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 永松 貴人

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 佐藤 明美

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 豊崎 正男

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝多摩川工場内

(72) 発明者 伊藤 仁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成13年4月6日(2001.4.6)

【公開番号】特開平7-74245

【公開日】平成7年3月17日(1995.3.17)

【年通号数】公開特許公報7-743

【出願番号】特願平5-164831

【国際特許分類第7版】

H01L 21/768

C23C 16/40

H01L 21/31

21/316

【F I】

H01L 21/90 P

C23C 16/40

H01L 21/316 X

21/31 C

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月27日(2000.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体装置の配線層の半導体層との絶縁および層間絶縁に用いる絶縁膜を形成する方法であって、フッ素を構成元素として含む有機シランガスを用いたプラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記プラズマCVD法は、異なる周波数の複数の高周波電力を用いることによって生じるプラズマを用いたものであることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 半導体装置の配線層の半導体層との絶縁および層間絶縁に用いる絶縁膜を形成する方法であって、少なくともシリコン、酸素、フッ素を含有する原料ガスを、

イオンエネルギーE(eV)とガス圧力P(Torr)との関係が

$$P \geq 5 \times 10^{-4}, P \leq 10^{-1} \times 10^{-E/45}$$

を満たし、イオンエネルギーE(eV)とプラズマ密度D(/cm<sup>3</sup>)との関係が

$$D \geq 2 \times 10^{11} \times 10^{-E/45} \text{ (ただし, } 10 \leq E \text{)}$$

を満たす条件で、プラズマCVD法により、フッ素を含むシリコン酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 半導体装置の配線層の半導体層との絶縁および層間絶縁に用いる絶縁膜として、フッ素濃度が1%以上であり、Siダングリングボンドの密度が $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるシリコン酸化膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項5】 Si基板上に酸化シリコン膜を有する半導体装置において、前記酸化シリコン膜中にFを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 Si、O、Fを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含む原料ガスを、化学気相成長法により、Fを含み、かつNまたはCの少なくとも1つを含む酸化シリコン膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記イオンエネルギーEが100eV以下であることを特徴とする請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記酸化シリコン膜中のF濃度が3at%以上であり、N濃度が1at%以上であることを特徴とする請求項5記載の半導体装置。

【請求項9】 前記原料ガスが、HSi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Si(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>および(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>からなる群より選択されることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。